

Eur päisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: 0 404 941 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3 EPÜ

(21) Anmeldenummer: 89903939.0

22 Anmeldetag: 26.12.88

(B) Internationale Anmeldenummer: PCT/SU88/00276

 Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/08682 (21.09.89 89/23)

(5) Int. Cl.5. CO8L 33/10, C09K 11/06, C08F 2/44, C08F 120/14

- (3) Priorität: 14.03.88 SU 4386343
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.01.91 Patentblatt 91/01
- Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE
- 1 Anmelder: TOMSKY GOSUDARSTVENNY UNIVERSITET IMENI V.V. KUIBYSHEVA pr. Lenina 36 Tomsk, 634010(US)
- @ Erfinder: MAIER, Robert Alexandrovich ul. Kosareva, 8-63

Tomsk, 634012(SU) Erfinder: SMAGIN, Vladimir Petrovich

ul. F.Lytkina, 10-87 Tomsk, 634075(SU)

Erfinder: MOKROUSOV, Gennady Mikhailovich

pr. Lenina, 63-318 Tomsk, 634050(SU)

Erfinder: CHUPAKHINA, Raisa Andreevna

ul. Nakhimova, 15-230

Tomsk, 634034(SU)

Erfinder: SKIVKO, Gennady Petrovich

ul. Kashurnikova, 18-101 Novosibirsk, 630112(SU)

Erfinder: KUSCH, Nikolai Pavlovich

ul. D.Davidova, 1-160 Novosibirsk, 630006(SU)

Erfinder: EVDOKIMOV, Alexandr Petrovich

ul. D.Kovalchuk, 7-40 Novosibirsk, 630122(SU)

Erfinder: BATALOV, Alexandr Petrovich

Irkutsky trakt, 13-161 Tomsk, 634049(SU)

Erfinder: KOSTESHA, Alexandr Valentinovich

ul. Petukhova, 142-37 Novosibirsk, 630119(SU)

Wertreter: von Füner, Alexander, Dr. et al Patentanwälte v. Füner, Ebbinghaus, Finck Mariahilfplatz 2 & 3; 3

D-8000 München 90(DE)

POLYMERISIERTE ZUSAMMENSETZUNG UM LUMINESZIERENDE UND SELEKTIV STRAHLUNGSABSORBIERENDE MATERIALIEN ZU ERHALTEN.

Die Erfindung bezieht sich auf die Chemie von hochmolekularen Verbindungen.

Die polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen auf der Basis von flüssigem Monomer enthält wenigstens 1 Seltenerdsalz einer halogensubstituierten niederen aliphatischen Karbonsäure in einer Menge, welche seine 5x10⁻⁵ bis 1 Mol/Liter betragende Konzentration im Monomer be-

Die Erfindung wird zum Beispiel in der Lichttechnik, Haushaltradioelektronik Verwendung finden.

EPAA-38417.8

POLYMERISIERBARE MISCHUNG ZUR HERETELLUNG VON LUMINESZENZ UND EINE STRAHLUNG SELEKTIV ABSORBIERENDEN STOFFEN

Gebiet der Technik

Die Erfindung bezieht sich auf die Chemie von hochmolekularen Verbindungen, und insbesondere betrifft die Erfindung eine polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Luminiszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen.

Stoffe, welche die optische Strahlung durch ihre 10 Filtration oder Luminiszenz umwandeln, lassen sich in der Opto- und Mikroelektronik als Elemente verwenden, welche die Strahlung sichtbar machen oder die kohärente Strahlung verstärken. Diese Stoffe können in der Lichttechnik als lumineszierende Schirme und Überzüge, in der Helio-15 technik zur Herstellung von Fokussierelementen, in der Haushaltradioelektronik zur Steigerung des Farbkontrastes von Fernsehschirmen, in der Landwirtschaft und Biotechnologie zur Herstellung von Überzügen, die die Ultraviolettkomponente des Sonnenlichtes in die Strahlung im Rotbereich 20 transformieren, sowie in anderen Einrichtungen zur Umwandlung der optischen Strahlung auch zur Verwendung kommen.

Die zur Umwandlung der optischen Strahlung verwendeten Stoffe müssen folgenden Hauptforderungen gerecht werden:

- hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich,
- breiter Konzentrationsbereich von Aktivatorionen, darunter auch äusserst hohe Konzentrationen,
- hohe Lichtbeständigkeit, d.h. das Konstanthalten ihrer Funktion beim Betrieb im Verlauf einer längeren Zeit.

Zugrundeliegender Stand der Technik

optische Strahlung umwandeln, verschiedene optische Gläser verwendet werden können, die eine hohe Transparenz haben und hohe Lichtbeständigkeit aufweisen. B i ihrer Aktivierung mit Neodym- oder Ytterbiumionen kann man eine aus-

5

10

15

20

25

30

35

reichend intensive Lumineszenz im nahen Infrarotbereich hervorrufen, aber die intensive Lumineszenz im sichtbaren Bereich ist an Glas sehr schwer zu bewirken. Das Glas besitzt auch eine hohe Dichte, was zu einer grösseren Masse von Glaserzeugnissen führt, wobei die hohe Sprodigkeit von optischen Gläsern die sehr vorsichtige Handhabung derselben erfordert. Die Technologien der Herstellung von Gläsern selbst und Glaserzeugnissen sind sehr arbeits- und energieaufwendig. Die Ghasoptik im Abbesche Zahl-Brechungsindex-Diagramm nimmt einen Bereich ein, der den Bereich von polymeren Materialien nicht überdeckt.

Demgemass werden heute Entwicklungen von polymeren Materialien zu Zwecken der Optik geführt, welche mit Seltenerdmetallen aktiviert werden.

Bekannt sind lumineszierende lanthanoidhaltige Polymere, welche die UV-Strahlung in die Strahlung im sichtbaren Bereich umwandeln. Sie stellen mit lumineszierenden Verbindungen aktivierte Polymere wie Polymethylakrylat oder Polystyrol oder Polymethakrylsaure, ihre Mischpolymerisate, Polyolefine, Polyvinylchlorid und Polykarbonat dar.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von Luminophor durch Polymerisation einer 0,1 bis 10,0%igen Lösung von Europiumbenzoylazetonat (bzw. 0,025 bis 2,5 % Europium) in Methylmethakrylat bei der Lichtinitierung mit der UV-Strahlung. Der hergestellte Polymer-luminophor kennzeichnet sich durch den engen Emissionsstrahl in einem Wellenlängenbereich von 580 bis 650 nm und ist zur Entwicklung eines Quantengenerators in einem Wellenlängenbereich von 590 bis 630 nm vorgeschlagen. Das angegebene Polymer weist eine geringe Metallkonzentration und unbedeutende fotolytische Beständigkeit von Chelatchromophoren (SU, A, 160181) auf.

Bekannt ist auch das reiche Sortiment von polymeren Materialien für die Bedeckung der Gewächshäuser auf der Basis von Polyäthylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polykarbonat, aktiviert mit Trialkyl- bzw. Triarylphosphinoxid-, Trialkylphosphat-, Dialkylsulfoxid-, Phenanthro-

5

10

15

20

25

30

35

lin- oder ø, ø -Bipyridyladdukten der β-Diketonate von Europium, Terbium, Samarium, Dysprosium oder Uranyl, sowie von Addukten des Europiumbenzoylbenzoats,-nitrats oder -chlorids, welche durch Vermischen von granuliertem Polymer mit einem lumineszierenden Zusatz in einem Mischer und anschliessende Verarbeitung in einem Extruder zu 0,10 bis 0,15 mm dicke Folie (PCT/SU 83/00041) hergestellt werden. Diese polymeren Materialien besitzen eine geringe Lichtdurchlässigkeit, die 75% bei einer Foliendicke von 0,10 bis 0,15 mm beträgt. Nur bei sehr niedrigen Konzentrationen des einzuführenden Zusatzes, welche das Folymer als schon praktisch keine Zusätze enthaltend charakterisieren, kommt die Lichtdurchlässigkeit an diese des Reinpolymers heran. Mit der Vergrösserung der Foliendicke wird sich die Lichtdurchlassigkeit bedeutend verringern.

Die gleiche Anmeldung beschreibt polymere Materialien, hergestellt durch Polymerisation von Methylmethakrylat, Styrol oder ihren Mischungen, welche 0,001 bis 2,0 Masse oben angegebener Lumineszenzzusätze oder Terbiumanthranylat enthalten. Die herstellbaren Polymere sind ebenfalls gering lichtdurchlässig. Mit der Erhöhung der Zusatzkonzentration auf 2 Masse verringert sich die Lichtdurchlässigkeit auf 77 bis 78%.

Bekannt sind ebenfalls Polymere (Journal of Applied Polymer Science, vol. 25, 1980, Y.Ueba, E.Banks and Y.Okamoto. "Investigation on the Synthesis and Characterisation of Rare Earth-Metall Containing Polymers", P. 2007 bis 2017), bei welchen das Europiunion mit der β-Diketonatgruppe als Fragment der Polymerisationskette verbunden ist. Das β-Diketonatfragment kann dabei zur Polymerisationshauptkette (Polyaryl-β-diketon) oder zum Seitenradikal der Polymerisationskette (Poly-β-benzoylazetylstyrol) gehören. Bei den angegebenen Polymeren erfolgt die Sättigung des Lumineszenzverhaltens, falls die Europiumkonzentration 1 Masse% erreicht. Mit höheren Aktivatorkonzentrationen nimmt die Leuchtintensität nicht zu. Bei höheren Konzentrationen ist es auch unmöglich, transparente Folien herzustellen, wodurch die Untersuchun-

gen an Pulvern durchgeführt wurden.

5

10

15

20

25

35

Bekannt ist ferner ein neodymhaltiges lichtdurchlässiges Polymer, welches als Lichtfilter für Farbbildröhren zum Einsatz kommt. Dieses Polymer wird durch thermische Polymerisation einer Lösung hergestellt, die aus Polymer und organischen Karbonsäuren (mit 6 bis 21 Kohlenstoff-atomen) und/oder Neodymsalzen derselben besteht. Als Mischpolymerisat lässt sich Alkylmethakrylat (die Zahl von Alkylkohlenstoffatomen liegt zwischen 1 und 4) und/oder Styrol oder Kombination derselben und Akryloder Methakrylsäure und/oder Neodymsalz derselben verwenden, wobei der Nd^{3±} Gehalt der Mischung 0,3 bis 20,0 Masse (vorzugsweise 0,3 bis 15,0 Masse (EP, B, 0100519) beträgt.

Das neodymhaltige lichtdurchlässige Polymer weist bei einer Dicke von 3 mm eine unter 85% in der Regel zwischen 80 und 82% liegende Gesamtlichtdurchlässigkeit auf, d.h. die Proben dieses Polymers streuen stark die Strahlung; mit der Erhöhung der Seltenerdionenkonzentration wird die optische Polymerbeschaffenheit heftig verschlechtert. Im Falle einer 11 Masse% Neodym enthaltenden Mischung beträgt z.B. die Gesamtlichtdurchlässigkeit 72% thi 2 mm dicker Polymerprobe und schon 61% bei 3 mm dicker Polymerprobe. Für diese Mischung ist ausserdem eine geringe Lumineszenzintensität wegen Aggregation und Loschung bei Obertonen von OH-Bindungen kennzeichnend. So weist für eine Probe, die gemass EP, B, 0100519 zubereitet ist und das Ion Eu3+ statt Nd3+ bei einer Konzentration von 11 Masse enthält, das herstellbare Polymer eine relative Lumineszenzintensität auf, die 7% beträgt.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist der, eine polymerisierbare Wischung zur Herstellung von Lumineszenzund eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen zu entwickeln, die bei einer scharf ausgeprägten Lumineszenzfähigkeit lichtdurchlässig sind.

Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, eine polymerisi rbare Mischung zur Herstellung von Lumin szenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen zu entwickeln, die eine hohe Lichtbeständigkeit besitzen.

- 5 - Offenbarung der Erfindung

5

10

15

2.3

25

30

35

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Bildung eines homogenen Systems unter Molmasseverteilung seiner Komponenten eine polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen zu entwickeln, die lichtdurchlässig sind und eine scharf ausgeprägte Lumineszenzfähigkeit und hohe Lichtbeständigkeit aufweisen.

Die angegebene Aufgabe wird dadurch gelöst, dass eine polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen auf der Basis von flüssigem Monomer, die ein Seltenerdsalz einer Karbonsäure enthält, erfindungsgemäss als Seltenerdsalz einer Karbonsäure wenigstens 1 Seltenerdsalz einer halogensubstituierten niederen aliphatischen Karbonsäure in einer Menge enthält, die seine 5×10^{-5} bis 1 Mol/Liter betragende Konzentration im Monomer bewirkt.

Dank der beanspruchten Erfindung wird die Herstellung eines Polymers sichergestellt, welches die Gesamtlichtdurchlässigkeit von 92% (falls die Seltenerdmetallkonzentration der polymerisierbaren Mischung 15 Masse% beträgt) aufweist. Das durch Polymerisation der erfindungsgemässen europiumtrifluorazetathaltigen Mischung hergestellte Polymer hat eine relative Lumineszenzintensität, die 74% beträgt, was den Kennwert, erreicht bei der Verwendung des bekannten Stoffes, auf das Zehnfache übersteigt.

Die Lichtbeständigkeit des nach der beanspruchten Erfindung hergestellten Polymers liegt bedeutend höher als die des in der EP,B, 0100519)beschriebenen Polymers. So beobachtet man bei der UV-Bestrahlung des bekannten polymeren Materials mit Hilfe einer Hochdruckquecksilberdampflampe nach 2 Stunden den Abfall der Leuchtdichte des Polymers. Das polymere Material, hergestellt auf der Basis der erfindungsgemässen polymerisierbaren Mischung, zeigt den gleichen Abfall der Leuchtdichte nur nach 10 Stunden Bestrahlung.

- 6 -

5

10

15

20

25

30

35

Der beanspruchten Erfindung gemäss ist es zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung als Seltenerdsalze von halogenierten niederen aliphatischen
Karbonsäuren Yttrium-, und/oder Lanthan- und/oder Lanthanoidensalze der fluor- und/oder chlor- und/oder bromund/oder jodsubstituirten aliphatischen Karbonsäuren
enthält, was es möglich macht, Monomerenlösungen mit
hoher Konzentration an Seltenerdmetall herzustellen,
welche nach einem der bekannten Verfahren unter Bildung
des Polymers von hoher Transparenz (Lichtdurchlässigkeit
92%) polymerisiert werden.

Falls man Nicht-Perhalogenalkylkarboxylate zur Herstellung von Lumineszenzstoffen verwendet, ist es erfindungsgemäss zweckmässig, dass die polimerisierbare Mischung eine halogenierte niedere aliphatische Karbonsäure enthält, die wenigstens 1 Deuteriumatom hat, das das Wasserstoffatom ersetzt.

Zur Herstellung eines Materials, das die grösste Konzentration an Seltenerdmetallionen hat, ist es nach der beanspruchten Erfindung zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung Halogenazetat von Seltenerdmetallen als Salz einer halogenierten niederen aliphatischen Karbonsäure enthält.

Zwecks Sensibilisierung der Lumineszenz ist es nach der beanspruchten Erfindung zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung fotoaktive Zusätze und zwar organische Verbindungen mit Sauerstoff- und Wasserstoffheteroatomen zusätzlich enthält.

Nach der beanspruchten Erfindung ist es zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung als fotoaktive Zusätze heterozyklische Verbindungen und/oder __ O-oder = O-gruppenhaltige Verbindungen enthält.

Nach der beanspruchten Erfindung ist es ausserdem zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung als foto-aktive Zusätze organische Verbindungen enthält, die wenigstens 1 Deuteriumatom enthalten, das das Wasserstoffatom ersetzt.

Nach der beanspruchten Erfindung ist es zweckmässig. dass die polymerisierbare Mischung fotoaktive Zusätze

5

10

15

30

35

- 7 -

in einer Menge enthalt, die ihre Konzentration im Monomer, die zwischen 5x10⁻⁵ bis 2 Mol/Liter liegt, bewirkt.

Um die thermische Polymerisation der erfindungsgemässen Mischung zu ermöglichen, ist es nach der Erfindung zweckmassig, dass sie einen Radikalpolymerisationsanreger enthält.

Um die Aufbewahrung der erfindungsgemässen polymerisierbaren Mischung im Verlauf von einigen Wochen bei Raumtemperatur zu ermöglichen, ist es erfindungsgemäss zweckmässig, dass die Mischung den Polymerisationsanreger in einer Menge von höchstens 0,5%, bezogen auf die Masse der Mischung, enthält.

Nach der beanspruchten Erfindung ist es zweckmässig, dass die polymerisierbare Mischung als Monomer
Alkylmethakrylat und/oder Allylmethakrylat und/oder
Styrol und/oder ihre deuterierten Derivate enthält,
dabei ist es zweckmässig, dass Alkylmethakrylate 1 bis
16 Kohlenstoffatome im Alkylrest haben.

Beste Ausführungsform der Erfindung

Weitere Ziele und Vorteile der beanspruchten Erfindung sind aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung der polymerisierbaren Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen und den Ausführungsbeispielen für diese Mischung ersichtlich.

Die erfindungsgemässe polymerisierbare Mischung enthält als Grundlage ein flüssiges Monomer. Als flüssiges Monomer kann die Mischung Alkylmethakrylate mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen im Radikal, d.h. Methylmethakrylat, Äthylmethakrylat, Propylmethakrylat und weiter bis Zetylmethakrylat, sowie Allylmethakrylat. Styrol. Tetraallyles

Athylmethakrylat, Propylmethakrylat und weiter bis Zetylmethakrylat, sowie Allylmethakrylat, Styrol, Tetraallylester der Benzophenontetrakarbonsäure, Methakryl- und Akrylsäure, höhere &-Olefine (Hexen 1, Okten 1) enthalten.

Die Verwendung dieser Reihe von Monomeren macht es möglich, polymere Materialien mit einer breiten Palette der physikalisch-chemischen und physikalisch-mechanischen Eigenschaften herzustellen.

_ 8 _

Die Verwendung des Tetraallylesters der Benzophenontetrakarbonsäure ist jedoch wegen gerin er photolytischer
Beständigkeit der hergestellten polymeren Materialien
unzweckmässig. Die der polymerisierbaren Mischung zugesetzten Methakryl- und Akrylsäuren bewirken die Verringerung der Lumineszenzintensität des aus dieser
Mischung gewonnenen Materials. ~ -Olefinkomponenten setzen die Löslichkeit von Halogenkarboxylaten in der monomeren Mischung herab. Danach ist es zweckmässiger, als
10 flüssiges Monomer zur Herstellung der polymerisierbaren
Mischung Alkylmethakrylate, Allylmethakrylate und
Styrol zu verwenden.

Durch Verwendung von Allylmethakrylat und Styrol sowohl als Enzelmonomere als auch in Verbindung mit den aufgezählten Alkylmethakrylaten können Materialien, welche das dreidimensionale Netzwerk aufweisen, d.h. vernetzte Materialien, sowie Materialien hergestellt werden, die die verschiedenen Positionen im Brechungsindex - Abbesche Zahl -Diagramm einnehmen.

Die Verwendung von teilweise oder völlig deuterierten Monomeren, d.h. Monomeren, bei denen 1 oder mehrere
Wasserstoffatome gegen Deuteriumatome ersetzt sind, führt
zu einer gewissen Erhöhung der Lumineszenzeigenschaften
und Verbesserung der Lichtdurchlässigkeit von Materialien
im nahen IR-Spektralbereich.

Als Monomer ist Methylmethakrylat oder sind Mischungen auf seiner Basis in Verbindung mit anderen Monomeren vorteilhaft zu verwenden, weil dieses Monomer kommerziell zugänglich ist, nach verschiedenen Verfahren leicht polymerisert wird, die bei der Polymerisation von Methylmethakrylat verlaufenden Prozesse gut untersucht sind und die hergestellten Polymere eine hohe Lichtdurchlässigkeit aufweisen.

Als zweise Komponente enthält die erfindungsgemässe 35 polymerisierbare Mischung wenigstens 1 Seltenerdsalz einer halogensubstituierten niederen aliphatischen Karbonsäure.

Wir haben gefunden, dass es bei der Verwendung gerade von Halogenkarboxylaten der Seltenerdmetallen, d.h. von

- 9 -

Seltenerdsalzen der halogenierten niederen aliphatischen Karbonsäuren gelingt, Monomerenlösungen mit hoher Konzentration an Seltenerdmetall herzustellen, welche nach einem der bekannten Verfahren unter Bildung des Polymers von hoher Transparenz (Lichtdurchlässigkeit 92%) bei hohen Gehalten an Seltenerdmetallionen leicht zu polymerisieren sind.

5

10

15

20

25

30

35

Als Halogenkarboxylate von Seltenerdmetallen lassen sich diese von Yttrium und/oder Lanthan und/oder Zer, und/oder Praseodym und/oder Neodym und/oder Samarium und/oder Europium und/oder Gadolinium und/oder Terbium und/oder Dysprosium und/oder Holmium und/oder Erbium und/oder Thylium und/oder Ytterbium und/oder Lutetium einsetzen. Die Verwendung einiger Einzelsalze von den aufgezählten wie Halogenkarboxylate von Samarium, Europium, Terbium, Neodym, Erbium, Holmium, Thulium und Terbium macht es möglich, lichtdurchlässige im sichtgaren und nahen IR-Spektralbereich lumineszierende Polymere herzustellen. Durch Einmischen des zweiten Salzes wie Lanthanund/oder Yttrium- und/oder Lutetium- und/oder Gadoliniumsalz wird die Lumineszenz wegen Abschwachung der konzentrationsbedingten Löschung sensibilisiert. Die Einführung von Terbiumsalz als zweites Salz in die europiumsalzhaltige Mischungen ruft die Sensibilisierung der Lumineszenz durch intermolekulare Anregungsenergieubertragung hervor.

Die Verwendung solcher Salze wir Zer-, Praseodym-, Neodym-, Holmium-, Erbiumsalze ermöglicht die Herstellung von Polymeren, welche fähig sind, die bestimmten Spektralbereiche im UV- und sichtbaren Spektralgebiet selektiv zu absorbieren. Durch gleichzeitige Einführung von zwei und mehr Salzen von den aufgezählten kann man Lichtfilter erzeugen, die einige Spektralbereiche absorbieren.

Das erhöhte Lösevermögen weisen Seltenerdsalze sowohl der niederen als auch höheren Halogenkarbonsäuren auf, aber nur Halogenkarboxylate der niederen Karbonsäuren gestatten, hohe Konzentrationen von Seltenerdmetallen zu erreichen. Mit höherer Zakl von Kohlenstoffatomen

im Alkylrest nimmt die maximale Grenze des homogenen Eindringens des Seltenerdmetallions ab. Der praktische Sinn hat die Verwendung von Halogenkarboxylaten, welche von Halogenazetaten und/oder Halogenpropionaten und/oder Halogenbutyraten und/oder Halogenvaleraten, d.h. aus 5 einer Reihe der Salze von Halogenkarbonsäuren gewählt werden, bei den der Alkylrest 1 bis 4 Kohlenstoffatome hat. Vorteilhaft sind Halogenazetate von Seltenerdmetallen zu verwenden, welche die maximale Konzent-10 ration von Seltenerdmetallionen zu erzielen ermöglichen, und unter Halogenazetaten sind Trifluorazetate von Seltenerdmetallen am vorteilhaftesten. Falls Nicht-Trifluorazetate zur Verwendung kommen, sind völlig halogensubstituierte Karboxylate Perhalogenkarboxylate vor-15 teilhaft einzusetzen.

Falls Nicht-Perhalogenalkylkarboxylate zur Herstellung von lumineszierenden Polymeren eingesetzt werden,
sind solche Karboxylate vorteilhaft zu verwenden, bei denen die Wasserstoffatome im Alkylrest gegen Deuteriumato20 me ersetzt sind, was zum Herabsetzen der Lumineszenzlöschung und der Absorption bei Obertonen in den herstellbaren Materialien führt.

Die Ausnutzung der Halogenkarboxylate von Seltenerdmetallen in Mengen, die ihre Konzentration von $5x10^{-5}$ bis 1 Mol/Liter (oder $6x10^{16}$ bis $6x10^{20}$ cm⁻³) im polymerisierbaren Monomer bewirken, begunstigt die Funktionsfähigkeit der technischen Lösung bei der Erfüllung der beliebigen der gestellten Au gabe. Die Zugabe von Halogenkarboxylaten in einer Me ge, welche die zum Erreichen ihrer Konzentration von 1 Mol/Liter forderliche Menge übersteigt, ruft die Verringerung der Gesamtlichtdurchlässigkeit durch Verlaufen der Prozesse der Lichtstreuung hervor, welche mit dem Systemverlust an Homogenität verbunden ist. Die Zugabe von Halogenkarboxylaten in einer Menge, welche kleiner als die zum Erreichen ihrer Konzentration von 5×10^{-5} Mol/Liter in der Mischung erforderliche Menge ist, führt zum Verschwinden der positiven Wirkung, die mit der Äusserung der Lumineszenzeigenschaften verbunden ist.

_ 11 _

Um Lichtfiltermaterialien zu schaffen, sind karboxylatreiche polymerisierbare Mischungen zu verwenden.
Die positive Wirkung wird dabei im Falle einer kleineren
Lichtfilterdicke erreicht, was es möglich macht, die Verschlechterung des Auflösungsvermögens wegen Doppelbrechung zu vermeiden. Die Verwendung von niedrigkonzentrierten Mischungen bei grossen Dicken der Absorptionsschicht ist jedoch ebenso wirkungsvoll, besonders dann,
wenn das hohe Auflösungsvermögen nicht erfordert wird,
aber die Konstruktionseigenschaften konstantzuhalten sind.

5

20

25

30

35

Bei der Herstellung von polymeren Luminophoren ist die Konzentration der Karboxylate von Seltenerdmetallen für jeden konkreten Anwendungsfall auszuwählen. Falls faserige Folienmaterialien oder dünne Tafelmaterialien zu schaffen sind, wird dabei die Konzentration von Karboxylaten nah der angegebenen Obergrenze gegeben; falls massive Luminophore (Blöcke) gefordert werden, so wird die Konzentration von Karboxylaten weit von der angegebenen Obergrenze gegeben.

Von uns ist festgestellt, dass die Zugabe einiger organischer Verbindungen photoaktiver Zusätze zur polymerisierbaren Mischung die Sensibilisierung der Lumineszens, besonders bei mittels Europium-, Terbium- und Neodymkarboxylate aktivierten Polymeren bewirkt.

Als photoaktive Zusätze wurden von uns untersuchtun: stickstoffhaltige heteroxyklische Verbindungen &,&-Bipyridyl; \$,\$-Bipyridyl; \$,\$-Bipyrid

- 12 -

5

10

20

25

Alkohole Allylalkohol, Benzylalkohol; Metallchromindikatoren Eriochromschwarz T, Xylenolorange, Arsenazo III.

Es ist festgestellt, dass die Sensibilisierung der Lumineszenz bei der Verwendung von Karbonylverbindunten, Äthern, stickstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen, S- und P-Alkyloxiden und Säureestern, aufgezählten Metallchromindikatoren Eriochromschwarz T, Xylenolerange, Armenazo-III auftritt. Bei Phenolen, Alkoholen, schwefelhaltigen heterozyklischen Verbindungen und schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen wird die Sensibilisierung nicht nachgewiesen. Die durchgeführten Untersuchungen haben gestattet, den Kreis von organischen Verbindungen auf heterozyklische Verbindungen und 0 oder = 0 gruppenhaltige Verbindungen zu beschränken und zum Beispiel Phenanthrolin für Europium und Terbium, Xylenolorange für Neodym zu benutzen.

Bei der Verwendung organischer Verbindungen als photoaktive Zusätze wird das beste Ergebnis dann erreicht, wenn die Wasserstoffatome in diesen Verbindungen gegen Deuteriumatome substituiert sind.

Die Konzentration des photoaktiven Zusatzes hängt vom molekularen Absorptionskoeffizienten desselben ab. Je höher der molekulare Absorptionskoeffizient ist, desto geriner ist im allgemeinen die erforderliche Konzentration. Der molekulare Absorptionskoeffizient hängt jedoch nicht nur von der Natur des photoaktiven Zusatzes selbst, sondern auch vom Charakter seiner Bindung an Karboxylat des Seltenerdmetalls ab. Im Zusammenhang damit ist die optimale Konzentration von Fall zu Fall individuell auszuwählen. Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass die photoaktiven Zusätze in einem Konzentrationsbereich von $5x10^{-5}$ bis 2,0 Mol/Liter ihren voraussichtlichen Effekt zeigen.

Die hergestellte polymerisierbare Mischung lässt sich nach einem der bekannten Verfahren und zwar durch Y-, Licht- und thermische Initiierung polymerisieren. Wir haben gefunden, dass bei der Y-Polymerisation gefärbte Folymere hergestellt werden, dass bei der Lichtpolymerisation der Prozess sehr langsam (langsamer als

- 13 -

bei Reinmonomer) verläuft. Als besonders technologiegerecht erwies sich die thermische Polymerisation in Gegenwart eines Initiators. Als Polymerisationsanreger Können Azodiisobuttersäuredinitril, Benzoylperoxid, Wasserstoffperoxid, Peroxymonoessigsaure und Pertrifluoresssigsäure dienen. Azodiisobuttersäuredinitril bildet jedoch mit Seltenerdkarboxylaten unlösliche ausfallende Verbindungen. Solche Peroxyverbindungen wie Wasserstoffperoxid und Peressigsäuren lösen die Polymerisation schon an der Kälte aus, liefern jedoch der polymerisierba-10 ren Mischung Hydroxygruppen, was sich auf den Lumineszenzeigenschaften der hergestellten Polymere ungünstig auswirkt. Von diesem Standpunkt aus ist Benzoylperoxid vorteilhaft zu verwenden, welches die Polymerisation beim Erhitzen der Mischungen auf eine zwischen 70 und 90°C lie-15 gende Temperatur bewirkt. Bei Raumtemperatur kann dabei die Mischung eine ausreichend lange Zeit (wochenlang) aufbewahrt werden.

Nach der beanspruchten Erfindung ist der genannte Polymerisationsanreger in der oben beschriebenen polymerisierbaren Mischung in einer Menge von hochstens 0,5%, bezogen auf die Masse dieser Mischung, enthalten.

Zum besseren Verstehen der vorliegenden Erfindung werden folgende Beispiele für ihre konkrete Ausführung angefuhrt.

Beispiel 1

5

20

25

30

35

In 8 ml vorgereinigtem Methylmethakrylat löst man 0.049 g (1x10-4 Mol) Europium(III)-trifluorazetat $Eu(CF_3COO)_3$, 0,0016 g (1x10⁻⁵ Mol) \propto , \propto -Bipyridyl auf. Durch Zugabe von Methylmethakrylat bringt man das Volumen der Lösung auf 10 ml auf und setzt 0,05 g Benzoylperoxid zu. Die hergestellte polymerisierbare Mischung hat folgende Konzentrationen von: Halogenkarboxylat 1x10-2 Mol/Liter, photoaktivem Zusatz α , α -Bipyridyl $1x10^{-3}$ Mol/Liter, Initiator Benzoylperoxid 0,5 Masse%.

Die polymerisierbare Mischung wird filtriert und in einem Thermostat bei einer Temperatur von 70°C innerhalb von 10 Stunden polymerisiert. Der hergestellte transparente polymere Block, dessen Dicke 2 mm beträgt,

- 14 -

weist eine mit einem Spektralphotometer gegenüber Luft gemessene Lichtdurchlässigkeit von 92% bei einer Schichtdicke von 2 mm auf. Was die Lichtbeständigkeit anbetrifft, so ist die Änderung der Lumineszenzeigenschaften bei der Lichtbestrahlung des Polymers mit Hilfe einer Hochdruckquecksilberdampflampe bei einer Leistung von 250 W innerhalb von 2 Stunden nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach 10 Stunden Bestrahlung auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} = 613 nm, gemessen mit Hilfe einer Spektral- und Rechenanlage, die aus Gittermonochromator (1200 mm⁻¹), Anregungsblock mit Deuterium-Lampe und Interferenzfiltern ($\Delta \lambda$ % = 10 nm) und Registriereinheit mit Photo-

Maximalwertes. Beispeil 2

5

10

15

20

25

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,640 g Europiumtrifluorazetat Eu(CF3COO)3, 0,05 g Benzoylperoxid enthalt, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

vervielfachern und Mikrorechnern besteht, beträgt 5% des

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Anderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lu-30 mineszenzintensität bei $\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm beträgt } 19\% \text{ des}$ Maximalwertes.

Beispiel 3

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlosung 1,225 g Europium trifluorazetat Eu(CF3COO)3, 0,05 g Benzoylperoxid enthalt, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung dem hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodi-

- 15 -

ken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdickte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\Lambda_{\text{max}} = 613$ nm beträgt 26% des Maximalwertes.

Beispiel 4

5

10

15

20

25

30

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{max} = 613$ nm beträgt 46% des Maximalwertes.

Beispiel 5

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methyl-methakrylatlösung 2,450 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispeil 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\Lambda_{\rm max}$ = 613 nm beträgt 54% des

- 16 -

Maximalwer tes.

5

10

15

20

Beispiel 6

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,185 g Europiumtrifluorazetat (EU(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen, hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm beträgt 64% des Maximalwertes.

Beispiel 7

Eine polymerisierbare Mischung, die in 10 ml
Methylmethakrylatlösung 3,920 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält,
wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die
den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren

Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei
92%, die änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalh
von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 nm beträgt 82% des
Maximalwertes.

Beispiel 3

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
Methylmethakrylatlösung 4,210 g Europiumtrifluorazetat
(Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird
unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den
in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- 17 -

Die Prüfung des hergestellten transpraenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{max} = 613$ nm beträgt 95% des Maximalwertes.

Beispiel 9

5

10

15

20

25

30

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,145 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\rm max}=613$ nm beträgt 100% des Maximalwertes.

Beispiel 10

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 4,160 g Europiumtrichlorazetat (Eu(CCl₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdickte tritt nach der Bestrahlung des polymeren

- 18 **-**

Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{max} = 613$ nm beträgt 60% des Maximalwertes.

Beispiel 11

5

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,120 g Europiumtrichlorazetat (Eu(CCl₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{max} = 613$ nm beträgt 77% des Maximalwertes.

Beispiel 12

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
Methylmethakrylatlösung 5,760 g Europiumtrichlorazetat
(Eu(CCl₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird
unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den
in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften

innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 nm beträgt 84% des Maximalwertes.

35 Beispiel 13

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlosung 4,080 g Neodymtrifluorazetat (NdCF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen.

Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei $\lambda_{\text{max}} = 1.06 \, \mu\text{m}$ auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei $\lambda_{\text{max}} = 785$, 740, 575, 525 nm. Beispiel 14

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 mb Methylmethakrylatlösung 3,750 g Terbiumtrifluorazetat (Tb(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den
Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks
beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach
der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von
10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine
intensive Lumineszenz bei Amax = 540 nm auf.

Beispiel 15

5

10

15

30

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,560 g Neodymmethakrylat (Nd(CH₂=C(CH₃(COO)₃), 0,500 g Methakrylsäure (CH₂C(CH₃)COOH) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm b trägt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks - 20 -

beträgt dabei 81%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 5 Stunden auf. Die Lumineszenz des hergestellten Polymers bei $\lambda_{\rm max} = 1,06\,\mu{\rm m}$ ist nicht nachgewiesen. Das Polymer absorbiert selektiv die Strahlung bei $\lambda_{\rm max} = 785,740,575,525$ nm.

Beispiel 16

5

15

20

25

30

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
Methylmethakrylatlösung 3,100 g Neodymmethakrylat
(Nd(CH₂ = C(CH₃)COO₃)O,500 g Methakrylsäure (CH₂=C(CH₃)CCOH)
und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 61%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 2 Stunden auf. Die Lumineszenz des hergestellten Polymers bei $\Lambda_{\text{max}} = 1,06 \ \mu\text{m}$ ist nicht nachgewiesen. Das Polymer absorbiert selektiv die Strahlung bei $\Lambda_{\text{max}} = 785,740,575,525$.

Beispiel 17

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,530 g Europiummethakrylat (Eu(CH₂=C(CH₃)COO)₃), 0,500 g Methakrylsäure(CH₂=C(CH₃)COOH) und 0,65 g Benzoylperoxid entnält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 80%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalt von 5 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} = 613 nm beträgt 0,5% des Maximalwertes.

Beispiel 18

Beispiel 18

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 2,970 g Europiummethakrylat (Eu(CH₂=C(CH₃)COO₃), 0,500 g Methakrylsäure (CH₂==C(CH3)COOH) und 0,05 g Benzoylperoxid enthalt, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 10 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 62%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 2 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 15 beträgt 7% des Maximalwertes.

Beispiel 19

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlosung 3,580 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF3COO)3) und O,05 g Benzoylperoxid enthält, 20 wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angege-25 benen ähnlen. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Anderung der Lumineszenzeigenschaften innerhadb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumi-30 neszenzintensität bei. λ_{max} = 613 nm beträgt 74% des Maximalwertes.

Beispiel 20

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlosung 3,725 g Europiumtrifluor-35 azetat (Eu(CF₃COOH)₃) 0,0012 g \propto , \propto -Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) und 0,05 bg Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

- 22 -

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 nm beträgt 10% des Maximalwertes.

Beispiel 21

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlosung 1,275 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,0012 g d, ~Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthalt, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm beträgt 31% des Maximalwertes. Beispiel 22

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
Methylmethakrylatlösung 1,275 g Europium trifluorazetat

(Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält wird
unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den
in Beispiel 1 an zegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transpratenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung

des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden nicht auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{\max} = 613 nm beträgt 21% des Maximalwertes bei der Anregung mit ultravioletter Strahlung bei λ_{\max} = 395 nm.

Beispiel 23

5

20

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10

Methylmethakrylatlösung 1,080 g Eurppiummethakrylat

(Eu(CH₂=C(CH₃)COO)₃), 0,500 g Methakrylsäure (CH₂=

=C(CH₃)COOH), 0,400 g & A-Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) und

10 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 70%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tirtt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 5 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\text{max}} = 713$ nm beträgt 45% des Maximalwertes. Beispiel 24

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetet(Eu(CF₃COO)₃), 0,002 g N,N-Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt, und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtduschlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Anderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{max} = 613$ nm beträgt 55% des Maximalwertes.

Beispiel 25
Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 mh

- 24 -

Methylmethakrylatlösung 1,060 Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,0017 g Chinolin (C₉H₇N) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transpærenden polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den
Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der
zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf.
Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 mm beträgt 50% des
15 des Maximalwertes.

Beispiel 26

5

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 mb Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,002 g 8-Methylchinolin (C₁₀H₉N) und 20 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Metho25 diken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 nm beträgt 51% des Maximalwertes.

Beispiel 27

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml

35 Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat

(Eu(CF₃COO)₃), 0,0022 g 4-Chborchinolin (C₉H₆NCl) und

0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen

hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegeben nähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} 613 nm beträgt 50% des Maximalwertes.

Beispiel 28

5

15

20

25

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,0021 g 6,8-Dimethylchinolin (C₁₁H₁₁N) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm beträgt 52% des Maximalwertes. Beispiel 29

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml

Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat

(Eu(CF₃COO)₃), 0,0024 g Orthophenanthrolin (C₁₂H₈N₂) und

0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen

hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispeil 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks b trägt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften inner-

halb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\rm max}$ = 613 nm beträgt 65% des Maximalwertes.

Beispiel 30

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,001 g Pyrimidin (C₄H₄N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den
15 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks
beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen.
Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der
20 Bewtrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax 613 nm
beträgt 50% des Maximalwertes.

Beispiel 31

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml

Methylmethakrylatlösung 1,960 g Europiumtrifluorazetat

(Eu(CF₃COO)₃), 0,002 g Pyridin (C₅H₅N₂) und 0,05 g

Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt

und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen
ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stumber den ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der

Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenz-intensität bei Amax 613 nm beträgt 48% des Maximalwertes.

- 27-

Beispiel 32

5

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,960 nm Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,0024 g Phthalazin (C₈H₆N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 10 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 anzegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} 613 nm beträgt 48% des Maximalwertes.

Beispiel 33

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methyl20 methakrylatlösung 2,560 g Europiumtrichlorazetat
(Eu(CCl₃COO)₃), 0,0024 g Orthophenanthrolin (C₁₂H₈N₂) und
0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen
hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

er gegeneration and become

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähnehn. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} 613 nm beträgt 65% des Maximalwertes.

Beispiel 34

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 2,560 g Neodymtrichlor-azetat (Nd(CCl₃COO)₃), 0,0013 g \propto , \propto -Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) und 0,05q Benzoylperoxid enthalt, wird unter Bedingungen

- 29 -

hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax 613 nm beträgt 54% des Maximalwertes.

Beispiel 35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
15 Methylmethakrylatlösung 2,030 g Neodymtrifluorazetat
(Nd(CF₃COO)₃), 0,05 g Xylenolorange und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt
und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen
ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei $\Lambda_{\text{max}} = 1.06 \ \mu\text{m}$ auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei $\Lambda_{\text{max}} = 785, 740, 575, 525 \ \text{nm}$.

Beispiel 36

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 må Methylmethakrylatlösing 5,020 g Neodymtrifluorazetat (Nd(CF₃COO)₃), 0,067 g Xylenolorange und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, word unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung dem hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Metho-diken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 90%. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei $\lambda_{max} = 1,06 \, \mu m$ auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei $\lambda_{max} = 785,740,575,525 \, nm$.

- 29 -

Beispiel 37

5

10

15

20

25

30

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,250 g Terbiumtrifluorazetat (Tb(CF₃COO)₃), 0,0014 g Orthophenanthrolin (C₁₂H₈N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine intensive Dumineszenz bei $\lambda_{max} = 540$ nm auf.

Beispiel 38

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,615 g Terbiumtrichlorazetat $(\text{Tb}(\text{CCl}_3\text{COO})_3)$, 0,0023 g \times -Pikolin $(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$ und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine intensive Lumineszenz bei $\lambda_{\rm max}$ = 540 nm auf.

Beispiel 39

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,520 g Ytterbiumtrichtlorazetat (Yb(CCl₃COO)₃), 0,0011 g & C-Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen her-

gestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei $\lambda_{\rm max}=0.97$ nm auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei $\lambda_{\rm max}=0.97$ nm.

Beispiel 40

5

Dine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,340 g Praseodymtrifluorazetat (Pr(CF₃COO)₃), 0,0013 g Orthophenanthrolin und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks

25 beträgt dabei 925, die Anderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach
der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10
Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine schwache

30 Lumineszenz bei $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{max}} = 630 \text{ nm}$, absorbiert selektiv die Strahlung bei $\lambda_{\text{max}} = 445$, 470, 630 nm. Beispiel 41

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,320 g Samariumtrifluoraze-35 tat (Sm(CF₃COO)₃), 0,004 g S-Methylchinolin (C₁₀H₉N) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten poly-

- 31 -

meren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei $\lambda_{max} = 550$ und

λ_{max}= 680 nm auf. Beispiel 42

5

10

15

20

25

30

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,250 g Terbiumtrfluor-azetat (Tb(CF₃COO)₃), 0,004 g 4-Chlorchinolin (C₉H₆NCl) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine Lumineszenz bei λ_{max} = 540 nm auf.

Beispiel43

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,006 g Dysprosiumtrifluor-azetat (Dy(CF₃COO)₃), 0,0002 g Pyridin (C₅H₅N) und 0,5 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Das hergestellte Polymer weist eine - 32 -

schwache Lumineszenz bei $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm} \text{ und } \lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$ auf.

Beispiel 44

5

10

15

20

25

30

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,065 g Terbiumtrifluorazetat (${\rm Tb(CF_3COO)_3}$), 0,0203 g ${\it a,a-Bipyridyl}$ (${\rm C_{10}H_9N_2}$) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Das hergestellte Polymer weist eine scharf ausgeprägte Lumineszenz bei Amax = 540 nm auf.

Beispiel 45

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 2,310 g Ytterbiumtrichlorazetat (Yb(CCl₃COO)₃), 0,009 g Chinolin (C₉H₇N) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkei des Blocks beträgt dabei 92%, Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei $\lambda_{max} = 0.970$ nm auf.

Beispiel 46

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,0003 g Dysprosiumtrifluorazetat (Dy(CF₃COO)₃), 0,00015 g g-Methylchinolin (C₁₀H₉N) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfun des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm bettagt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Das hergestellte Polymer weist eine sehr schwache Lumineszenz bei Amer 550 nm auf.

Beispiel 47

Beispiel 48

15

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,185 g Europiumtrifluoraze-10 tat (Eu(CF₃COO)₃), 0,0034 g \sim , \sim -Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln und unter Einwirkung der Strahlung einer Hochdruckquecksilberdampflampe polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ahneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Das hergestellte Polymer weist eine 20 seharf ausgeprägte Lumineszenz bei λ_{max} = 613 nm auf.

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,020 g Neodymtrifluorazetat (Nd(CF₃COO)₃), 0,0054 g \propto , \propto Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthalt, wird unter Bedingungen hergestellt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln, und unter Einwirkung der Strahlung einer Hochdruckquecksilberdampflampe polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren 30 Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei λ_{max} = 1,06 μ m auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei λ_{max} = 785, 740, 575, 525 nm. 35

Beispiel 49

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 3,185 g Europiumtrifluorazetat ($Eu(CF_3COO)_3$), 0,0034 g \ll , \ll -Bipyridyl ($C_{10}H_8N_2$) ent**-** 34

halt, wird unter Bedingungen hergestellt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln, und unter Bestrahlung mit 60Co- /-Strahlen polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 6 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} = 613 nm beträgt 76% des Maximalwertes. Beispiel 50

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 5,020 g Neodymtrifluorazetat 15 (Nd(CF₃COO)₃), 0,0054 g α , α -Bipyridyl (C₁₀H₈N₂) enthalt, wird unter Bedingungen hergestellt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln, und unter Bestrahlung mit 60co- X-Strahlen polymerisiert.

Die Prüfung des hergestellten transparenten poly-20 meren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ahneln. Die Lichtdurchlassigkeit des Blocks beträgt dabei 90%. Das hergestellte Polymer weist eine schwache Lumineszenz bei $\lambda_{\text{max}} = 1,06$ µm auf und absorbiert selektiv die Strahlung bei $\lambda_{\text{max}} = 785$, 740, 575, 525 nm. 25

Beispiel 51

5

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlosung 1,275 g Europium trifluorazetat (Eu(CF3COO)3), 0,004 g Erichromschwarz T und 30 0,05 g Benzoylperoxid enthalt, wird unter Bedingungen, die den in Beispiel 1 angegebenen ahneln, hergestellt und polymerisiert.

Die Frufung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 35 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrah- 35 -

lung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} =613 nm beträgt 20, des Haximalwertes.

Beispiel 52

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,275 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,0067 g Arsenazo-III und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{max} = 613$ nm beträgt 22% des Maximalwertes.

Beispiel 53

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,135 g Europiumtribromazetat und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\Lambda_{\text{max}} = 613$ nm beträgt 6% des Maximalwertes.

35 Beispi 1 54

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,096 g Europiumtrichlorazetat (Eu(CJ₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den - 36 -

in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 2 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $n_{\text{max}} = 613$ nm beträgt 2% des Maximalwertes.

Beispiel 55

5

10

15

25

30

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,084 g Europiumpentafluorpropionat (Eu(CF₃CF₂COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeten Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} 613 nm beträgt 4% des Maximalwertes.

Beispiel 56

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösun; 0,160 g Europiumhexafluorbutyrat (Eu(CF₃CF₂CF₂COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden

- 37 -

auf. Die Lumineszenzintensit t bei λ_{max} = 613 nm beträgt 5% des Maximalwertes.

Beispiel 57

5

10

15

25

30 °

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,190 g Europiumperfluorvalerat (Eu(CF₃CF₂CF₂CF₂COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} =614 nm beträgt 4% des Maximalwertes.

Beispiel 58

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
Methylmethakrylatlösung 0,125 g Europiumperfluorisovalerat
(Eu(CF₃)₂CFCF₂COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält,
wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert,
die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweilache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax 613 nm beträgt 25 des Maximalwertes.

Beispiel 59

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methyl-methakrylatlösung 0,145 g 2,2,2,-Trifluor-1,1-dichlorpropionat von Europium (Eu(CF₃CCl₂COO)₃) und 0,05 g Benzoyl-peroxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und

- 38 -

polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren
Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen
ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt
dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt
nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von
4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax 613 nm
beträgt 2% des Maximalwertes.

Beispiel 60

б

10

15

20

25

3Ô

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluoraxetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,019 g N,N-Dimethylformamid (C₃H₇ON) und 0,05 g Benzoyaperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, desmen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks inne halb von 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm beträgt 10% der Maximalwertes.

Beispiel 61

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃CO..)₃), 0,020 g Dimethylsulfoxid (C₂H₆OS) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei

- 39 -

 λ_{max} = 613 nm beträgt 10% des Maximalwertes. Beispiel 62

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung J,128 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,190 g Tetrahydrofuran (C₄H₈O) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgeweisen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Studen auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{more} = 613$ nm beträgt 8% des Maximalwertes.

 λ_{max} = 613 nm beträgt 8% des Maximalwertes. Beispiel 63

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,220 g Dioxan (C₄H₈O₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung dem hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} 613 nm beträgt 8% des Maximalwertes.

Beispiel 64

5

10

15

20

25

30

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat (Eu)CF3COO) $_3$), 0,190 g Diäthyläther (C $_4$ H $_{10}$ O) und

- 40 -

0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den
Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks
beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften des innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt
nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von
10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei

max = 613 nm beträgt 8% des Maximalwertes.

Beispiel 65

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,330 g Dibutyläther (C₈H₁₈O) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähnelm.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt 25 dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 nm beträgt 8% des 30 Maximalwertes.

Beispiel 66

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,220 g N,N-Dimethylazetamid (C₃H₉ON)
und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, di den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den

- 4I -

Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 4 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\Lambda_{\rm max}$ =613 nm beträgt 10% des Maximalwertes.

Beispiel 67

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Äthylmethakrylatlösung 0,320 g Europiumtrifluorazetat

10 (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird
unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den
in Beispiel 1 angegebenen ähnean.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Durchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} 613 nm beträgt 9% des Maximalwertes.

Beispiel 68

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml 25 Buthylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polyme
30 ren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel angegebenen ähneln.
Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 90%,
die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von
2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall

35 der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren
Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 nm beträgt 3% des Maximalwertes.

Beispiel 69

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Hexylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat
(Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird
unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den
in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 ange10 gebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf.

15 Die Lumineszenzintensität bei Amax 613 nm beträgt 5% des Maximalwertes.

Beispiel 70

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Dezylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat

20 (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird
unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den
in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den 25 Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des 30 polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax 613 nm beträgt 5% des Maximalwertes.

Beispiel 71

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
35 Zetylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird
unter Bedingungen hergest llt uhd polymerisiert, die den
in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten poly-

- 43 -

meren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} =613 nm beträgt 5% des Maximalwertes.

Beispiel 72

5

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
Allylmethakrylatlösung 0,160 g Europiumtrifluorazetat
(Eu(CF₃COC)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird
unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die
den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 8 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax = 613 nm beträgt 6% des Maximalwertes.

Beispiel 73

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Styrollösung 0,080 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks tritt innerhalb von 8 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Amax 613 nm beträgt 3% des Maximalwertes.

- 44 -

Beispiel 74

5

25

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylat-Styrol-Lösung (1:1 Masseverhältnis) 0,160 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COC)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 8 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} 613 nm beträgt 8% des Maximalwertes.

Beispiel 75

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
20 Methylmethakrylat der Zetylmethakrylsäure (1:1 Masseverhältnis) 0,320 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃)
und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingunggen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1
angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transpatenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\rm max}=613$ nm beträgt 10% des Maximalwertes.

Beispiel 76

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylat der Allylmethakrylsäure (1:1 Masseverhältnis) 0,320 g Europiumtrifluorazetat (Eu(JF3J30)3) - 45 -

und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{max}=613$ nm beträgt 10% des Maximalwertes.

Beispiel 77

5

10

15

20

25

30

35

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Styrol-Methakrylat-Lösung (1:1 Masseverhältnis) 0,160 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} =613 nm beträgt 7% des Maximalwertes.

Beispiel 78

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,650 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,060 g Terbiumtrifluorazetat (Tb(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angege-

benen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Anderun; der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte des polymeren Blocks tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max}= 613 nm beträgt 22% des Maximalwertes. Beispiel 79

Eine polymerisierbare Mischung, weldhe in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,00025 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 0,027 g Orthophenanthrolin (C₁₂H₈N₂) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Anderung der Lumineszenzeigen-20 schaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} =613 nm beträgt 0,1% des Maximalwertes.

Beispiel 80

15

25

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 330 g N, N-Dimethylformamid (C₃H₇ON) und 0,05 g Benzoylperoxid enthalt, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 6 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei Λ_{max} =613 nm beträgt & des Maximalwertes.

Beispiel 81

5

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylat-8-D-Lösung 1,960 g Europiumtrifluor-azetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten

polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach

den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 an
gegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks

beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigen
schaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen.

Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der

Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stun
den auf. Die Lumineszenzintensität bei \$\lambda_{\text{max}} = 613 \text{ nm}

beträgt 50% des Maximalwertes.

Beispiel 82

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml Methylmethakrylatlösung 1,760 g Europiumdifluor-1D--azetat (Eu(CF₂DCOO)₃) und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%, die Änderung der Lumineszenzeigenschaften innerhalb von 2 Stunden ist nicht nachgewiesen. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 10 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei λ_{max} =613 nm beträgt 50% des Maximalwertes.

Beispiel 83

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 mm Methylmethakrylatlösung 0,128 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃), 1,450 g N,N-Dimethylformamid-7D und 0,05 g Benzoylperoxid enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung den hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 92%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tirtt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhhalb von 6 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\text{max}} = 613$ nm beträgt 10% des Maximalwertes.

Beispiel 84

Eine polymerisierbare Mischung, welche in 10 ml
Methylmethakrylatlösung 0,049 g Europiumtrifluorazetat (Eu(CF₃COO)₃) und 0,05 g Azodiisobuttersäuredinitril enthält, wird unter Bedingungen hergestellt und
polymerisiert, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln.

Die Prüfung des hergestellten transparenten polymeren Blocks, dessen Dicke 2 mm beträgt, wird nach den Methodiken durchgeführt, die den in Beispiel 1 angegebenen ähneln. Die Lichtdurchlässigkeit des Blocks beträgt dabei 88%. Der zweifache Abfall der Leuchtdichte tritt nach der Bestrahlung des polymeren Blocks innerhalb von 6 Stunden auf. Die Lumineszenzintensität bei $\lambda_{\rm max}=613$ nm beträgt 8% des Maximalwertes.

15

Industrielle Anwendbarkeit

Die vorliegende Erfindung wird in der Opto- und

Mikroelektronik bei der Herstellung von Elementen, welche die Strahlung sichtbar machen oder die kohärente
Strahlung verstärken, Verwendung finden. Die Erfindung
lässt sich auch in der Heliotechnik bei der Herstellung
von Fokussierelementen, in der Haushaltradioelektronik

zur Steigerung des Farbkontrastes von Fernsehschirmen, in
der Landwirtschaft und Biotechnologie zur Fertigung
von Überzügen, welche die Ultraviolettkomponente des
Sonnenlichtes in die Strahlung im Rotbereich transformieren, verwenden.

5

- 49 - PATENTANSPRÜCHE:

- 1. Polymerisierbare Mischung zur Herstellung von Lumineszenz- und eine Strahlung selektiv absorbierenden Stoffen auf der Basis von flüssigem Monomer, welche ein Seltenerdsalz einer Karbonsäure enthält, dadurch gekennzeich einer karbonsäure enthält, dadurch gekennzeich seine haben 1. Seltenerdsalz einer halogenierten niederen aliphatischen Karbonsäure in einer Menge enthält, die seine 5x10⁻⁵ bis 1 Mol/Liter betragende Konzentration im Monomer bewirkt.
- 2. Polymerisierbare Mischung nach Anspruuch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass sie als Seltenerdsalze von halogensubstituierten niederen aliphatischen
 Karbonsäuren Yttrium- und/oder Lanthan- und/oder Lanthan15 oidensalze der fluor- und/oder chlor- und/oder brom- und/
 ode# jodsubstituierten aliphatischen Karbonsäuren enthält.
- 3. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeich net, dass sie als halogensubstituierte niedere aliphatische Karbonsäure eine
 20 Säure enthält, die wenigstens 1 Deuteriumatom hat, das das
 Wasserstoffatom ersetzt.
- 4. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich chnet, dass sie als Seltenerdsalze einer halogensubstituierten niederen aliphatischen Karbon25 säure Seltenerdhalogenazetate enthält.
 - 5. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich net, dass sie fotoaktive Zusätze und zwar organische Verbindungen mit Sauerstoff- und Stickstoffheteroatomen zusätzlich enthält.
- 6. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 5, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass sie als foto-aktive Zusätze heterozyklische Verbindungen und/oder Co-oder = 0 -gruppenhaltige Verbindungen enthält.
- 7. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 6, dadurch
 gekennzeich net, dass sie als fotoaktive Zusätze
 organische Verbindungen mit wenigstens 1 Deuteriumatom enthält, das das Wasserstoffatom substituiert.

- 50 -

- 8. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich net, dass sie fotoaktive Zusätze in einer Menge enthält, die ihre Konzentration im Monomer bewirkt, die $5x10^{-5}$ bis 2 Mol/Liter beträgt.
- 9. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1 oder 5, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass sie einen Radikalpolymerisationsanreger zusätzlich enthält.
- 10. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 9, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass sie als Radikal10 polymerisationsanreger Peroxyanreger enthalt.
- 11. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeich neich net, dass sie den Polymerisätionsanreger in einer Menge von höchstens 0,5%, bezogen auf die Masse der Mischung gemäss Anspruch 1 bis 15 8, enthält.
- 12. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 1 oder 5 oder 9, dadurch g e k e n n z e i c h n e t, dass sie als Monomer Alkylmethakrylat und/oder Allylmethakrylat und/oder Styrol und/oder deuterierte Derivate derselben 20 enthalt.
 - 13. Polymerisierbare Mischung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeich net, dass sie Alkylmethakry late mit 1 bis 16 Kohlenstöffatomen im Alkylrest enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 88/00276

International Application No FC1/30 30/002/0			
	o to International Patent Classification (IPC) or to both Ne		
Int.C		*	•
II. FIELD	S SEARCHED	·	
	Minimum Docum	entation Searched 7	
Classification System Classification Symbols			
Int.Cl	4 C 08 F 2/44, 120/14, C	08 L 33/10, C 09 K 11/0	00, 11/06,11/08
	Documentation Searched other to the Extent that such Document	than Minimum Documentation to are included in the Fields Searched •	-
	JMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		1 - 1 - 2 - 2 - 2 - 2
Category *	Citation of Document, 11 with indication, where ap	propriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No. 13
A	EP,BI, 0100519 (KYOWA GAS CHEN 7 January 1988 see page 7-14 (cited in the & JP,A, 59-217705 , 7 Dece	e description) ember 1984	1
A	US,A; 4504616 , 12 March 19 US,A, 4629582(TOKYO SHIBAURA DE,C2, 3248809 , 22 May JP,A , 57-207676 , 20 De WO,AI, 82/04438 , 23 Dec	ENKI KABUSHIKI 1985 1986 Cember 1982	1,2
A	US,A, 4689277 (MITSUBISHI CHEM LTD et al) 25 August 1987 see pages 9-14 & EP,Al, 184201, 11 June 19 JP,A, 62-63900, 20 March 198	ICAL INDUSTRIES 86	1,2
A	US,A, 4024069(RCA CORPORATION) 17 May 1977 see page 4		1,2
• Sancia	Legisgeries of cited desurposits, 10	MAN LANGUAGE TO SERVICE A STATE OF	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "It is document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application of cited to understand the principle or theory underlying to cited to understand the principle or theory underlying to cannot be considered inventive cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such document is combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family			e; the claimed invention cannot be considered to e; the claimed invention cannot be considered to e; the claimed invention in inventive step when the or more other such docubvious to a person skilled
	FICATION		
	Actual Completion of the International Search 7 1989 (23.05.89)	Date of Mailing of this International Search Report 12 June 1989 (12.06.89)	
International Searching Authority Signature of Authorized Officer			
111100	THE CONTROL OF THE CO		